

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71426

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 F 8/04

36/04

識別記号

F I

C 0 8 F 8/04

36/04

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-252180

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月17日

(31) 優先権主張番号 特願平9-174469

(32) 優先日 平9(1997) 6月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 宮本 浩一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 北川 裕一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 佐々木 茂

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

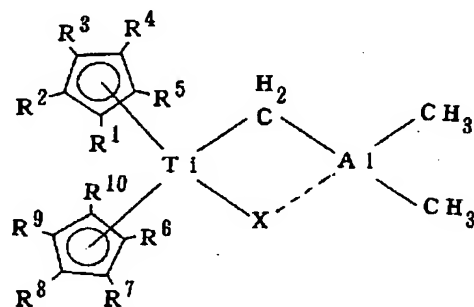
(54) 【発明の名称】 共役ジエン重合体の水添方法

(57) 【要約】

【課題】 有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合した共役ジエン重合体を不活性有機溶媒中にて水素と接触させて共役ジエンの二重結合を水素添加する際に、水添触媒が安定で取り扱い易く、また助触媒としてアルカリ金属化合物を必要とせず、触媒使用量が極めて少なく、広い温度領域で再現性よく定量水添可能な、工業的に有利な方法を提供する。

【解決手段】 有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合した共役ジエン重合体に失活剤を加え、不活性炭化水素溶媒中にて水素と接触させて共役ジエンの二重結合を水素添加する際に、下記 (A) 成分の触媒の存在下に、 $(M-Z+Al-Ti)/Ti$  が -6 から +2 の範囲で行うことを特徴とする共役ジエン重合体の水素添加方法。(A) 成分は、下記一般式で示される有機金属化合物

【化1】

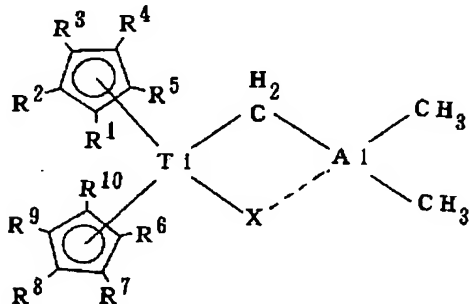


(但し、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素、 $C_1 \sim C_{12}$ の炭化水素基または $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルシリル基をあらわし、同一でも異なっていてよい。Xはハロゲン原子またはメチル基をあらわす。) Mは有機アルカリ金属化合物のモル量、Zは失活剤のモル量、Alは有機アルミニウム化合物のモル量、Tiは有機チタン化合物のモル量である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合した共役ジエン重合体に、失活剤を加えて失活せしめ、不活性化水素溶媒中にて水素と接触させて共役ジエンの二重結合を水素添加する際に、下記(A)成分の触媒の存在下に、 $(M-Z+A1-Ti)/Ti$ が-6から+2の範囲で行うことを特徴とする共役ジエン重合体の水素添加方法。(A)成分は、下記一般式で示される有機金属化合物

## 【化1】



(但し、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素、 $C_1 \sim C_{12}$ の炭化水素基または $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルシリル基をあらわし、同一でも異なってもよい。Xはハロゲン原子またはメチル基をあらわす。)

Mは有機アルカリ金属化合物のモル量、Zは失活剤のモル量、A1は有機アルミニウム化合物のモル量、Tiは有機チタン化合物のモル量である。

【請求項2】 水素添加する際に、直鎖状エーテル化合物を実質的に含まない不活性化水素溶媒中で行うことを特徴とする請求項1の共役ジエン重合体の水素添加方法。

【請求項3】 有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合した共役ジエン重合体に $(M-Z)/Ti$ が-5から+1.9の範囲で失活剤を加えた後水素添加する請求項1に記載の水素添加方法。

【請求項4】  $(M-Z+A1-Ti)/Ti$ が-3から+1の範囲で行うことを特徴とする請求項1の水素添加方法。

【請求項5】 (A)成分としてチタノセンジハライド類とトリメチルアルミニウムの反応混合物を用いる請求項1に記載の水素添加方法。

【請求項6】 水素添加する際に第3級アミン化合物の存在下におこなう請求項1に記載の水素添加方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合した共役ジエン重合体を不活性有機溶媒中にて水素と接触させて共役ジエンの二重結合を水素添加する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 オレフィン性不飽和二重結合を含有する

重合体は、不飽和二重結合が加硫等に有利に利用される反面、かかる二重結合は耐熱性、耐酸化性等の安定性に劣る欠点を有している。これらの安定性に劣る欠点は、重合体を水添して重合体鎖中の不飽和二重結合をなくすることにより著しく改善される。しかし、重合体を水添する場合には低分子化合物を水添する場合に比べて、反応系の粘度や重合体鎖の立体障害等の影響をうけて水添しにくくなる。さらに水添終了後、触媒を物理的に除去することが極めて難しく、実質上完全に分離することができない等の欠点がある。従って経済的に有利に重合体を水添するためには、脱灰の不要な程度の使用量で活性を示す高活性水添触媒、あるいは極めて容易に脱灰できる触媒の開発が強く望まれている。また、アルカリ金属化合物の残存量が高いと水添された重合体の耐候変色性が悪化するなどの問題がある。

【0003】 本願出願人らは既に特定のチタノセン化合物とアルキルリチウムを組み合わせ、オレフィン化合物を水添する方法(特開昭61-33132号、特開平1-53851号)、メタロセン化合物と有機アルミニウム、亜鉛、マグネシウムと組み合わせでオレフィン性不飽和(共)重合体を水添する方法(特開昭61-28507号、62-209103号)、特定のチタノセン化合物とアルキルリチウムとの組合せでオレフィン性不飽和基含有リビングポリマーを水添させる方法(特開昭61-47706号、特開昭63-5402号)等をすでに発明してきた。しかし、これらの方法は高活性なものの、水添触媒の取扱い方が難しく、長期貯蔵安定性にも難があった。またチタノセン化合物を低原子価に還元するために還元剤(有機金属)が必要であった。これら還元剤とチタノセンのモル比、接触条件により水添活性が大きく変わるため取り扱いにくい欠点があった。

【0004】 さらに、チタノセン化合物とトリメチルアルミニウムのメタラサイクル化合物であるTebbe試薬とアルキルアルカリ金属化合物を組み合わせた反応物によるオレフィン性不飽和二重結合含有ポリマー中のオレフィン性二重結合を水添する方法(米国特許5244980号)が公知である。この方法では、高い水添活性を発現するためには、助触媒として多量のアルキルアルカリ金属化合物を必要とし、また触媒の活性が劣るので触媒使用量が多いなどの欠点がある。

## 【0005】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明は、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合した共役ジエン重合体を不活性有機溶媒中にて水素と接触させて共役ジエンの二重結合を水素添加する際に、水添触媒が安定で取り扱い易く、また助触媒としてアルカリ金属化合物を必要とせず、触媒使用量が極めて少なく、広い温度領域で再現性よく定量水添可能な、工業的に有利な方法を提供するものである。

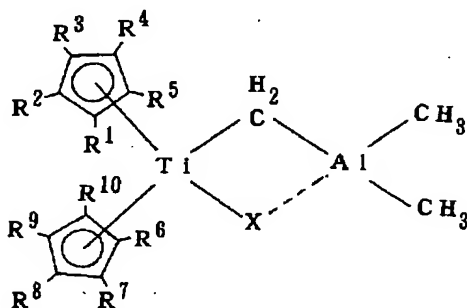
## 【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、

(1) 有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合した共役ジエン重合体に失活剤を加えて失活せしめ、不活性有機溶媒中にて水素と接触させて共役ジエンの二重結合を水素添加する際に、下記(A)成分の触媒の存在下に、 $(M-Z+A1-Ti)/Ti$ が-6から+2の範囲で行うことを特徴とする共役ジエン重合体の水素添加方法、(A)成分は、下記一般式で示される有機金属化合物

【0007】

【化2】



【0008】(但し、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素、 $C_1 \sim C_{12}$ の炭化水素基または $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルシリル基をあらわし、同一でも異なっていてよい。Xはハロゲン原子またはメチル基をあらわす。)

Mは有機アルカリ金属化合物のモル量、Zは失活剤のモル量、A1は有機アルミニウム化合物のモル量、Tiは有機チタン化合物のモル量である。

【0009】(2) 水素添加する際に、直鎖状エーテル化合物を実質的に含まない不活性化炭化水素溶媒中で行うことを特徴とする前記(1)の水素添加方法、(3) 有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合した共役ジエン重合体に $(M-Z)/Ti$ が-5から+1.9の範囲で失活剤を加えた後水素添加する前記(1)の水素添加方法、(4)  $(M-Z+A1-Ti)/Ti$ が-3から+1の範囲で水素添加を行うことを特徴とする前記(1)の水素添加方法、(5) (A)成分としてチタノセンジハライド類とトリメチルアルミニウムの反応混合物を用いる前記(1)の水素添加方法、(6) 水素添加する際に第3級アミン化合物の存在下におこなう前記(1)の水素添加方法、である。

【0010】本発明者らは、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合した共役ジエン重合体を不活性有機溶媒中にて水素と接触させて共役ジエンの二重結合を水素添加する際に、特定のチタノセン化合物である

(A)成分の存在下で、特定の条件下、すなわち、 $(M-Z+A1-Ti)/Ti$ が-6から+2の範囲で行うことにより、アルカリ金属化合物を用いずに共役ジエン系重合体または、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体のオレフィン性不飽和二重結合を定量水添、すなわち定量的に水添し得ることを見いだした。しか

も、この系は驚くべき事に前記のTebbe試薬と有機アルカリ金属化合物(助触媒)を用いた系に比べ、脱灰が不要なほどはるかに低レベルの水添触媒の使用量で、定量水添を行えること、また、より広い温度領域で水添活性があるため、重合後、水添時の温度コントロール等の工程が不要であり、溶液粘度の低い高温領域での水添が可能のため、水添時間の短縮が可能であること等を見出した。さらに、有機アルカリ金属化合物の添加による、水添時におけるTiと有機アルカリ金属化合物比のコントロールが不要で、つねに再現性の極めて高い活性を示すことも見だし、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、有機アルカリ金属化合物を加えることなく、きわめて高い触媒活性を示し、触媒の耐熱性が大幅に向上し、かつ広い温度領域で高活性を示すこと、さらに特定の添加剤を共存させることによってさらに触媒活性の長期安定性をも格段に向上するという驚くべき事実に基づいてなされたものである。

【0011】本発明で重合開始剤として用いられる有機アルカリ金属化合物は、一般的に共役ジエン化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等が含まれ、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等である。好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族および芳香族炭化水素リチウム化合物であり、1分子中に1個のリチウムを含む化合物、1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が含まれる。具体的にはn-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ジイソプロピルベンゼンとsec-ブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンとsec-ブチルリチウムと少量の1,3-ブタジエンの反応生成物等があげられる。

【0012】本発明の共役ジエン重合体は、共役ジエンのホモ重合体、2種以上の共役ジエンからなる共役ジエンの共重合体、また共役ジエンと共重合可能な他の単量体との共重合体であって、該重合体中に共役ジエンから由来するオレフィン2重結合を有する1,4-重合体、1,2または3,4-重合体を含むものである。共役ジエンとしては、炭素数4から20の炭素原子を有する共役ジエン、具体的には1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン等が挙げられる。工業的に有利に展開でき、物性の優れた弾性体を得る上からは、1,3-ブタジエン、イソプレンが

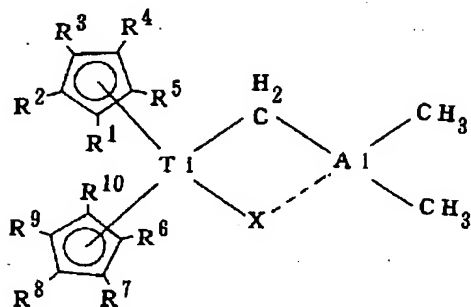
好ましい。また、共役ジエンと共重合可能な他の単量体として代表的なものはビニル芳香族化合物である。例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルエチレン、N, N-ジメチル- $p$ -アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル- $p$ -アミノエチルスチレン等があげられ、好ましくはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンである。これらの共重合体はランダム、またはブロック共重合体である。

【0013】本発明で用いられる不活性炭化水素溶媒としては、共役ジエン重合体の溶媒であって水素添加の際に反応に悪影響を与えないものである。本発明ではさらに、重合に引き続いて同じ不活性炭化水素溶媒中で水素添加が行われることが好ましい。好適な溶媒は、例えば $n$ -ブタン、イソブタン、 $n$ -ペンタン、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタンの如き脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタンの如き脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素も、選択された水添条件下で芳香族二重結合が水添されない時に限って使用することができる。

【0014】触媒成分(A)は、下記一般式で示される有機金属化合物

【0015】

【化3】



【0016】(但し、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素、 $C_1 \sim C_{12}$ の炭化水素基または $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルシリル基をあらわし、同一でも異なってもよい。Xはハロゲン原子またはメチル基をあらわす。)である。すなわちTebb試薬またはTebb試薬類似の構造を有するチタノセンジハライド化合物とトリメチルアルミニウムとのメタラサイクル化合物すなわちTebb型錯体を含むものである。

【0017】触媒成分(A)における、 $R^1 \sim R^{10}$ 置換基の、 $C_1 \sim C_{12}$ の炭化水素基としては直鎖の炭化水素基、側鎖を有する炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が含まれ、また $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルシリル基としては $RR'R''Si$ -または $-SiRR'R''$ -( $R, R', R''$ はそれぞれ $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基)であらわされ、 $R^1 \sim R^5$ の中でまた $R^6 \sim R^{10}$ の中で環を形成している構造のものも含まれ、また、 $R^1 \sim$

$R^5$ 置換基のうち1個と $R^6 \sim R^{10}$ 置換基のうち1個とが互いに橋架けされた構造のものも含まれる。 $R^1 \sim R^{10}$ 置換基の具体例としては、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $t$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、イソペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、1, 2-ジメチルプロピル、ネオペンチル、 $n$ -ヘキシル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、1, 1-エチルメチルプロピル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、シクロヘキシル、 $n$ -ヘプチル、イソヘプチル、4-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、2-メチルヘキシル、1-メチルヘキシル、1, 1-ジメチルペンチル、2, 2-ジメチルペンチル、3, 3-ジメチルペンチル、4, 4-ジメチルペンチル、1, 2-ジメチルペンチル、1, 3-ジメチルペンチル、1, 4-ジメチルペンチル、1-エチルペンチル、1-プロピルブチル、2-エチルペンチル、3-エチルペンチル、1, 1-エチルメチルブチル、1, 1-ジエチルプロピル、2, 3-ジメチルペンチル、2, 4-ジメチルペンチル、3, 4-ジメチルペンチル、1-エチル-2-メチルブチル、1-エチル-3-メチルブチル、4-メチルシクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、1, 1, 2-トリメチルブチル、1, 1, 3-トリメチルブチル、2, 2, 1-トリメチルブチル、2, 2, 3-トリメチルブチル、3, 3, 1-トリメチルブチル、3, 3, 2-トリメチルブチル、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル、 $n$ -オクチル、1-メチルヘプチル、2-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、4-メチルヘプチル、5-メチルヘプチル、イソオクチル、1-エチルヘキシル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、1, 1-ジメチルヘキシル、2, 2-ジメチルヘキシル、3, 3-ジメチルヘキシル、4, 4-ジメチルヘキシル、5, 5-ジメチルヘキシル、1, 2-ジメチルヘキシル、1, 3-ジメチルヘキシル、1, 4-ジメチルヘキシル、1, 5-ジメチルヘキシル、2, 3-ジメチルヘキシル、2, 4-ジメチルヘキシル、3, 4-ジメチルヘキシル、2, 5-ジメチルヘキシル、3, 5-ジメチルヘキシル、1, 1-メチルエチルペンチル、1-エチル-2-メチルペンチル、1-エチル-3-メチルペンチル、1-エチル-4-メチルペンチル、2-エチル-1-メチルペンチル、2, 2-エチルメチルペンチル、3, 3-エチルメチルペンチル、2-エチル-3-メチルペンチル、2-エチル-4-メチルペンチル、3-エチル-2-メチルペンチル、1, 1-ジエチルブチル、2, 2-ジエチルブチル、1, 2-ジエチルブチル、1, 1-メチルプロピルブチル、2-メチル

-1-プロピルブチル、3-メチル-1-プロピルブチル、4-エチルシクロヘキシル、3-エチルシクロヘキシル、3, 4-ジメチルシクロヘキシル、1, 1, 2-トリメチルペンチル、1, 1, 3-トリメチルペンチル、1, 1, 4-トリメチルペンチル、2, 2, 1-トリメチルペンチル、2, 2, 3-トリメチルペンチル、2, 2, 4-トリメチルペンチル、3, 3, 1-トリメチルペンチル、3, 3, 2-トリメチルペンチル、3, 3, 4-トリメチルペンチル、1, 2, 3-トリメチルペンチル、1, 2, 4-トリメチルペンチル、1, 3, 4-トリメチルペンチル、1, 2, 3-トリメチルペンチル、1, 1, 2, 2-テトラメチルブチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、1, 1, 2, 2, 3-テトラメチルブチル、2, 2, 1, 3-テトラメチルブチル、1-エチル-1, 2-ジメチルブチル、2-エチル-1, 2-ジメチルブチル、1-エチル-2, 3-ジメチルブチル、n-ノニル、イソノニル、1-メチルオクチル、2-メチルオクチル、3-メチルオクチル、4-メチルオクチル、5-メチルオクチル、6-メチルオクチル、1-エチルヘプチル、2-エチルヘプチル、3-エチルヘプチル、4-エチルヘプチル、5-エチルヘプチル、1, 1-ジメチルヘプチル、2, 2-ジメチルヘプチル、3, 3-ジメチルヘプチル、4, 4-ジメチルヘプチル、5, 5-ジメチルヘプチル、6, 6-ジメチルヘプチル、1, 2-ジメチルヘプチル、1, 3-ジメチルヘプチル、1, 4-ジメチルヘプチル、1, 5-ジメチルヘプチル、1, 6-ジメチルヘプチル、2, 3-ジメチルヘプチル、2, 4-ジメチルヘプチル、2, 5-ジメチルヘプチル、2, 6-ジメチルヘプチル、3, 4-ジメチルヘプチル、3, 5-ジメチルヘプチル、3, 6-ジメチルヘプチル、4, 5-ジメチルヘプチル、4, 6-ジメチルヘプチル、5, 6-ジメチルヘプチル、1, 1, 2-トリメチルヘキシル、1, 1, 3-トリメチルヘキシル、1, 1, 4-トリメチルヘキシル、1, 1, 5-トリメチルヘキシル、2, 2, 1-トリメチルヘキシル、2, 2, 3-トリメチルヘキシル、2, 2, 4-トリメチルヘキシル、2, 2, 5-トリメチルヘキシル、3, 3, 1-トリメチルヘキシル、3, 3, 2-トリメチルヘキシル、3, 3, 4-トリメチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、4, 4, 1-トリメチルヘキシル、4, 4, 2-トリメチルヘキシル、4, 4, 3-トリメチルヘキシル、4, 4, 5-トリメチルヘキシル、5, 5, 1-トリメチルヘキシル、5, 5, 2-トリメチルヘキシル、5, 5, 3-トリメチルヘキシル、5, 5, 4-トリメチルヘキシル、1, 2, 3-トリメチルヘキシル、2, 3, 4-トリメチルヘキシル、3, 4, 5-トリメチルヘキシル、1, 3, 4-トリメチルヘキシル、1, 4, 5-トリメチルヘキシル、2, 4, 5-トリメチルヘキシル、

1, 2, 5-トリメチルヘキシル、1, 2, 4-トリメチルヘキシル、1, 1-エチルメチルヘキシル、2, 2-エチルメチルヘキシル、3, 3-エチルメチルヘキシル、4, 4-エチルメチルヘキシル、5, 5-エチルメチルヘキシル、1-エチル-2-メチルヘキシル、1-エチル-3-メチルヘキシル、1-エチル-4-メチルヘキシル、1-エチル-5-メチルヘキシル、2-エチル-1-メチルヘキシル、3-エチル-1-メチルヘキシル、3-エチル-2-メチルヘキシル、1, 1-ジエチルペンチル、2, 2-ジエチルペンチル、3, 3-ジエチルペンチル、1, 2-ジエチルペンチル、1, 3-ジエチルペンチル、2, 3-ジエチルペンチル、1, 1-メチルプロピルペンチル、2, 2-メチルプロピルペンチル、1-メチル-2-プロピルペンチル、n-デシル、イソデシル、1-メチルノニル、2-メチルノニル、3-メチルノニル、4-メチルノニル、5-メチルノニル、6-メチルノニル、7-メチルノニル、1-エチルオクチル、2-エチルオクチル、3-エチルオクチル、4-エチルオクチル、5-エチルオクチル、6-エチルオクチル、1, 1-ジメチルオクチル、2, 2-ジメチルオクチル、3, 3-ジメチルオクチル、4, 4-ジメチルオクチル、5, 5-ジメチルオクチル、6, 6-ジメチルオクチル、7, 7-ジメチルオクチル、1, 2-ジメチルオクチル、1, 3-ジメチルオクチル、1, 4-ジメチルオクチル、1, 5-ジメチルオクチル、1, 6-ジメチルオクチル、1, 7-ジメチルオクチル、2, 3-ジメチルオクチル、2, 4-ジメチルオクチル、2, 5-ジメチルオクチル、2, 6-ジメチルオクチル、2, 7-ジメチルオクチル、3, 4-ジメチルオクチル、3, 5-ジメチルオクチル、3, 6-ジメチルオクチル、3, 7-ジメチルオクチル、4, 5-ジメチルオクチル、4, 6-ジメチルオクチル、4, 7-ジメチルオクチル、5, 6-ジメチルオクチル、5, 7-ジメチルオクチル、n-ウンデシル、n-ドデシル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリブチルシリル、トリオクチルシリル、メチルジブチルシリル等が挙げられ、また環を形成または橋架けているものとしてフルオレニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、メチレン、エチレン、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(C_2H_5)_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、 $-Si(C_2H_5)_2-$ 等が挙げられる。これらは単独あるいは相互に組み合わせて用いることが出来るが、以上の例示に限定されない。またシクロペンタジエニル化合物の炭化水素基またはアルキルシリル基の置換数はいくつでもかまわないがシクロペンタジエニル化合物の置換数が0~4のものが好適に用いられる。特に本発明で共役ジエン系重合体または、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体中の共役ジエン部の不飽和二重結合に対する水添活性が高く、かつ広い温度領域中で選択的に水添する望ましいものとしては、水素、及び炭化水素基がメチル、

エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*sec*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、1, 2-ジメチルプロピル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、1, 1-エチルメチルプロピル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、4-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、2-メチルヘキシル、1-メチルヘキシル、1, 1-ジメチルペンチル、2, 2-ジメチルペンチル、3, 3-ジメチルペンチル、4, 4-ジメチルペンチル、1, 2-ジメチルペンチル、1, 3-ジメチルペンチル、1, 4-ジメチルペンチル、1-エチルペンチル、1-プロピルブチル、2-エチルペンチル、3-エチルペンチル、1, 1-エチルメチルブチル、1, 1-ジエチルプロピル、2, 3-ジメチルペンチル、2, 4-ジメチルペンチル、3, 4-ジメチルペンチル、1-エチル-2-メチルブチル、1-エチル-3-メチルブチル、4-メチルシクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、1, 1, 2-トリメチルブチル、1, 1, 3-トリメチルブチル、2, 2, 1-トリメチルブチル、2, 2, 3-トリメチルブチル、3, 3, 1-トリメチルブチル、3, 3, 2-トリメチルブチル、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル、*n*-オクチルのものを挙げる事が出来る。さらに活性上特に望ましいものは、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*sec*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、1, 2-ジメチルプロピル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、1, 1-エチルメチルプロピル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、を挙げる事が出来る。

【0018】かかる(A)成分の代表的な製法は、対応するチタノセンのジハライド化合物とトリメチルアルミニウムの反応から得られる。(A)成分は、反応混合物から単離して得られたものを用いても、反応混合物をそのまま用いても良いが、反応混合物をそのまま用いる方法が工業的に有利である。その場合、単にチタノセン化合物とトリメチルアルミを混合しただけでは(A)成分は生成せず、十分に反応させる必要がある。具体的には、チタノセンジハライドを不活性溶媒中に分散または溶解しトリメチルアルミニウムを加えて0℃から100℃の温度で十分に攪拌して反応させる。反応温度は低す

ぎると時間がかかりすぎ、一方高すぎると副反応が起こりやすく、水添触媒としての活性が低下する。好ましくは10℃から50℃の温度である。又反応は2段階で進むため当初は(A)成分が全く生成せず、好ましくは室温で1日以上時間である。したがって、(A)成分が生成していることを確認する事が重要である。具体的には、NMR等により(A)成分が生成していることを確認することができる。錯体の確認方法としてはTebbらが報告している手法(J. Am. Chem. Soc. 100, 3611-3613, 1978)を用いるのが好ましい。(A)成分の<sup>1</sup>H-NMRを測定すると、特有のTi-Alメタラサイクルのメチレン架橋部分のプロトン吸収は一般のTi錯体、Al化合物のプロトン吸収に比べ特異的に低磁場に現れることがわかっている。(7.8~8.3ppm)このピークと他の副生成物のピークとの比較により、生成していることの確認と比率を求める事が出来る。

【0019】本発明において、共役ジエン重合体を不活性有機溶媒中にて水素と接触させて共役ジエンの二重結合を水素添加する際に、(M-Z+Al-Ti)/Tiが-6を越え+2未満の範囲であることが必要である。好ましくは-3以上+1以下の範囲である。なお、Mは系内に加えられた有機アルカリ金属化合物のモル量、Zは失活剤のモル量、Alは有機アルミニウム化合物のモル量、Tiは有機チタン化合物のモル量である。この範囲から外れて、この値が高くても低くても、少量の水添触媒成分で高い水添活性が得られるという本発明の優れた効果が発現しない。

【0020】Mすなわち有機アルカリ金属化合物のモル量とは、共役ジエン重合体を重合する際に用いた重合開始剤の有機アルカリ金属化合物に含まれるアルカリ金属のモル量である。

【0021】失活剤とは、有機金属化合物の失活剤として作用する化合物であり、この場合共役ジエン重合体を重合する際に用いた重合開始剤の有機アルカリ金属化合物を失活させる能力を有する化合物および(A)成分を合成する際に用いる有機アルミニウム化合物を失活させる能力を有する化合物である。Zすなわち失活剤のモル量としては、1価の化合物はそのモル量を、多価の化合物はそのモル量に価数を乗じた数とする。

【0022】Alすなわち有機アルミニウム化合物のモル量とは、水添系内に加えられた有機アルミニウム化合物のモル量であり、(A)成分中に取り込まれたアルミニウムのモル量および場合により(A)成分を合成する際に用いる有機アルミニウム化合物の未反応物ならびにその際に生成する有機アルミニウム化合物のアルミニウムのモル量の合計量である。

【0023】Tiすなわち有機チタン化合物のモル量とは、水添系内に加えられた有機チタン化合物のモル量であり、(A)成分中に取り込まれたチタンのモル量およ

び場合により(A)成分を合成する際に用いる有機チタン化合物の未反応物ならびにその際に生成する有機チタン化合物のチタンのモル量の合計量である。

【0024】失活剤としては、水酸基、カルボニル基、エステル基、エポキシ基等の有機金属化合物と反応してアルコキシ金属類を生成するもの、ハロゲン化合物のようにハロゲン化金属類を生成するものが好ましい。また、場合によりエステル化合物、多価エポキシ化合物、多価ハロゲン化合物は共役ジエン重合体のアルカリ金属末端と反応してカップリングさせ分子量を増大させたり、分岐を生成させたりするのに利用される。失活剤の例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ラウリルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-アリルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、キシレノール等のフェノール類、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酢酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、デカリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、安息香酸等の有機カルボン酸、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソプロピルケトン、アセチルアセトン、ベンツアルデヒド、ジフェニルケトン、アセチルベンゼン等のカルボニル化合物、酢酸エチル、プロピオン酸ブチル、アジピン酸ジエチル、安息香酸メチル、テレフタル酸ジメチル、ピロメリット酸トリメチル等のエステル類があげられる。また、水、炭酸ガス等の量比のコントロールが工業的に可能であれば、これらも失活剤として用いることができる。また、ハロゲンを有する化合物として塩化ベンジル、メチルクロライド(プロマイド)、エチルクロライド(プロマイド)、プロピルクロライド(プロマイド)、*n*-ブチルクロライド(プロマイド)、ジプロモエタン等のハロゲン化炭化水素類、一般式 $R_{4-n}SiX_n$ (ただし、Rは炭素数1から20の炭化水素基、Xはハロゲン、*n*は1から4の整数を示す)で示されるハロゲン化珪素化合物、例えばトリメチルシリルクロライド、トリメチルシリルプロマイド、ジエチルシリルジクロリド、メチルシリルトリクロリド、*t*-ブチルシリルトリクロリド、テトラクロルシラン等、一般式 $R_{4-n}SnX_n$ (ただし、Rは炭素数1から20の炭化水素基、Xはハロゲン、*n*は1から4の整数を示す)で示されるハロゲン化錫化合物、例えばトリメチル錫クロライド、トリメチル錫プロマイド、トリブチル錫クロリド、ジエチル錫ジクロリド、メチル錫トリクロリド、*t*-ブ

チル錫トリクロリド、テトラクロル錫等を挙げることができる。これらは単独で使用しても二種以上混合して使用しても構わない。

【0025】また、1級アミン、2級アミン、分子状水素、アセチレン類、アレン類等を重合系に加えることにより有機アルカリ金属化合物を重合に対して不活性なものとすることができるが、場合によってはチタノセン類と好ましくない副反応を起こす可能性があり、好ましくは上に挙げた失活剤を更に加えることが必要である。その場合、上に挙げた失活剤の量をZとする。

【0026】本発明において、失活剤は、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合して得られた共役ジエン重合体に加えるが、その場合、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合した共役ジエン重合体に $(M-Z)/Ti$ が-5以上+1.9以下の範囲で失活剤を加えた後水素添加する水素添加方法が好ましい。この範囲では、本発明の特長である少量の水添触媒成分で特に高い水添活性が得られる。

【0027】また本発明において(A)成分としてチタノセンジハライド類とトリメチルアルミニウムの反応混合物をそのまま用いる場合、工業的に入手しやすい化合物を原料とするため、工業的に有利な方法である。この場合は、(A)成分が、チタノセンジハライドのチタンをベースに収率が20%以上が好ましく、50%以上であることがさらに好ましい。

【0028】また本発明において(A)成分としてチタノセンジハライド類とトリメチルアルミニウムの反応混合物をそのまま用いる場合、失活剤をその反応混合物にも加えることができる。その場合は、反応混合物において $(A1-Ti-Z)/Ti$ が-1以上+5以下の範囲で失活剤を加えた後ポリマー溶液に加えて、水素添加する方法が好ましい。さらに好ましくは $(A1-Ti-Z)/Ti$ が-0.5以上+2以下の範囲で失活剤を加える方法である。この範囲では、本発明の特長である特に高い水添活性が長期にわたって維持され、工業的に極めて有利な方法である。

【0029】本発明において、水素添加する際に、直鎖状エーテル化合物を実質的に含まない不活性化炭化水素溶媒中で行うことが必要である。直鎖状エーテル化合物としては、ジアルキルエーテル、ジアルキルエチレングリコールなどの直鎖状のエーテル化合物である。たとえば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジ-*i*-プロピルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルなどである。これが水素添加する際に存在すると、水添触媒の活性が低下し、本発明の目的とする少量の水添触媒で高い水添率を得ることが出来なくなる。また実質的に含まないということは、その効果があらわれない程度の少ない量を意味する。通



常、直鎖状エーテル化合物は水添触媒の有機チタン化合物のモル量に対し0.1モル以上では水添触媒の活性が低下する。また、水素添加する際に第3級アミン化合物の存在下におこなうと、さらに本発明の特長である少量の水添触媒成分で特に高い水添活性が得られる。

【0030】第3級アミンとしては一般式 $R^{11}R^{12}R^{13}N$ （ただし $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は炭素数1から20の炭化水素基または3級アミノ基を有する炭化水素基である）の化合物である。たとえば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、 $N$ -エチルピペリジン、 $N$ -メチルピロリジン、 $N$ 、 $N$ 、 $N'$ 、 $N'$ -テトラメチルエチレンジアミン、 $N$ 、 $N$ 、 $N'$ 、 $N'$ -テトラエチルエチレンジアミン、1,2-ジピペリジノエタン、トリメチルアミノエチルピペラジン、 $N$ 、 $N$ 、 $N'$ 、 $N''$ 、 $N''$ -ペンタメチルエチレントリアミン、 $N$ 、 $N'$ -ジオクチル $p$ -フェニレンジアミン等である。これらは重合の際に共役ジエンのビニル化の為に加えられたものを含む。

【0031】第3級アミン化合物は、 $Ti$ に対して0.0005～200モルの存在が好ましく、さらに0.1～70モルの存在がより好ましい。

【0032】本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエンまたは共役ジエンと他の単量体を重合する際に、共役ジエンのビニル構造（1,2または3,4結合）を増やすために3級アミノ化合物またはエーテル化合物を添加することができる。このうち特に3級アミノ化合物が好ましい。3級アミノ化合物としては、上に挙げた化合物である。またエーテル化合物としては、ジエチルエーテルなどの直鎖状エーテル化合物は水添に悪影響を及ぼし本発明の効果を阻害するため用いることができない。エーテル化合物としては、好適にはテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルオキサラン、2,2,5,5-テトラメチルオキサラン、2,2-ビス（2-オキサニル）プロパン等の環状エーテルである。

【0033】本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエンまたは共役ジエンと他の単量体を重合する際にバッチ重合であっても連続重合であってもよい。

【0034】本発明の好ましい実施態様として、共役ジエン重合体ブロック（D）とビニル芳香族重合体ブロック（S）からなるブロック共重合体、特に、（D-S）2型、（S-D-S）3型、（D-S-D-S）4型、（D-S-D-S-D）5型、（c）-（D-S） $_n$ ラジアル型（ただし、cはカップリング剤残基、nは3から8の整数）単独またはこれらの混合物の、共役ジエンブロックの2重結合を水添したブロック共重合体が工業的に重要な意味がある。具体例としては、スチレン重合体ブロックとブタジエン重合体ブロックからなるこれらのブロック共重合体のブタジエン部の2重結合を水添し

たブロック共重合体が、熱可塑性エラストマーとして、ゴム状コンパウンドの原料ゴム、樹脂改質剤、粘接着剤等の用途で極めて重要である。

【0035】本発明の水添反応は、分子状水素を用いて行われ、より好ましくはガス状で共役ジエン重合体溶液中に導入される。水添反応は、攪拌下で行われるのがより好ましく、導入された水素を十分迅速に被水添物と接触させることができる。水添反応はバッチ反応でも連続反応でもよい。

【0036】本発明の水添反応において、（A）成分の添加量は共役ジエン重合体100g当り0.001から5ミリモルで十分である。この添加量範囲であれば共役ジエン重合体2重結合を十分に水添することが可能で、一方、共重合体中の芳香環の2重結合の水添は実質的に起こらないので極めて高い水添選択性が実現される。20ミリモルを越える量の添加においても水添反応は可能であるが、必要以上の触媒使用は不経済となり、水添反応後の触媒脱灰、除去が複雑となる等不利となる。また好ましい触媒添加量は、重合体100g当り0.002から1ミリモル、さらに好ましくは重合体100g当り0.005から0.2ミリモルである。

【0037】（A）成分は、水添反応に先だって全量を加える事もできるし、2回またはそれ以上に分けて、一部を水添反応に先だって加え、残りを水添中に追添してもよい。また、水添中に追添する場合は連続的に加えてもよい。好ましい（A）成分の添加方法としては、水添開始前に全量に対して5～99重量%を加え、最終の水添率の30%以上、95%以下の段階で残りの量を分割してまたは連続的に加える方法である。この場合、水添反応に先だって全量を加える場合に比べ、（A）成分の使用量を少なくすることができる。

【0038】水添反応は一般的に0から200℃の温度範囲で実施される。0℃未満では水添速度が遅くなり、多量の触媒を要するので経済的でなく、また200℃を越える温度では副反応や分解、ゲル化を併発し易くなり、触媒も失活するために水添活性が低下するので好ましくない。より望ましい温度範囲は20から180℃である。

【0039】水添反応に使用される水素の圧力は0.1から10MPaが好ましい。0.1MPa未満では水添速度が遅くなって実質的に水添率を上げるのが難しくなり、10MPaを越える圧力では昇圧と同時に水添反応がほぼ完了し、実質的に意味がなく、不必要な副反応を招くので好ましくない。より好ましい水添水素圧力は0.2から3MPaであるが、触媒添加量等との相関で最適水素圧力は選択され、実質的には前記好適触媒量が少量になるに従って水素圧力は高圧側を選択して実施するのが好ましい。また、本発明の水添反応時間は通常数秒ないし50時間である。水添反応時間及び水添圧力は所望の水添率によって上記範囲内で適宜選択して実施さ



れる。

【0040】本発明の方法により、共役ジエン系共重合体および共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体中の2重結合は目的に合わせて任意の水添率が得られる。必要により95%以上、さらに98%以上の水添率も安定して得ることが可能である。なお、水添率の分析は、 $^1\text{H-NMR}$ で容易に測定できる。

【0041】任意の水添率、例えば、ポリマー中の共役ジエン部の2重結合のうち3~95%の水添率で水添を止めることも可能である。その場合、水素の供給量をコントロールする方法、所望の水添率に達した時点で水添触媒を失活させる方法等によって可能である。

【0042】本発明の方法により水添反応を行った重合体溶液からは、必要に応じて触媒残査を除去し、水添された重合体を溶液から分離することができる。分離の方法としては、例えば水添後の反応液にアセトンまたはアルコール等の水添重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、反応液を攪拌下、熱湯中に投入後、溶媒と共に蒸留回収する方法、または直接反応液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。

【0043】本発明の水添方法は第一に使用する水添触媒量がより少量であり助触媒を必要としない特徴を有する。従って、水添触媒がそのまま重合体に残存しても得られる水添重合体の物性に著しい影響を及ぼさず、かつ水添重合体の単離過程において触媒の大部分が分解、除去され重合体より除かれるので、触媒を脱灰したり除去したりするための特別な操作は必要としない、また有機アルカリ金属助触媒が不要のため触媒組成最適化を行う必要がなく、再現性のよい反応を極めて簡単なプロセスで実施することができる。第二に触媒の耐熱性が優れ、かつ比較的温度が低くても水添速度が低下しにくい為に広い温度領域でオレフィン化合物の水素化反応に高活性を示すことである。

【0044】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】実施例1

攪拌機およびジャケット付き5Lオートクレーブに、1667gのシクロヘキサン、12.1mmolの $\text{sec-BuLi}$ 、4.5mmolの $\text{N, N, N', N'}$ -テトラメチルエチレンジアミンを入れ、250gの30wt%のスチレンのシクロヘキサン溶液を入れて75℃で重合を行い、その後、1167gの30wt%の1,3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液を加えて同様に重合を行い、さらに250gの30wt%のスチレンのシクロヘキサン溶液を加えて同様に重合を行ってSBS（スチレン-ブタジエン-スチレン）3型ブロックコポリマーを得た。なお、用いた $\text{sec-BuLi}$ のうち2%が微量の水分で失活し、活性ナリチウムは11.9mmol

であった。このリビングポリマー溶液に12.37mmolのエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。

【0046】別に、和光純薬製チタノセンジクロリド0.94mmolとトリメチルアルミニウム1.88mmolのシクロヘキサン溶液を、室温で100時間攪拌した。生成物の1/2の量を採取し、揮発分を留去した後、残査を重ベンゼン溶液に溶かし、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した、重ベンゼンの吸収である7.15ppmのピークを基準とし、それぞれのピークについてTebbeの文献（J. Am. Chem. Soc. 100, 3611-3613, 1978）にあるTebbe型錯体の $^1\text{H-NMR}$ の結果と比較し、一致することを確認した。

【0047】また $(\text{Cp})_2\text{TiClMe}$ に由来するピークも確認された。それぞれの化合物のピーク比からTebbe型錯体と $\text{Cp}_2\text{TiClMe}$ のモル比は7:3であることが確認された。残り1/2の反応生成物をSBSポリマー溶液に加え、水素を吹き込んで水素分圧0.7MPaで80℃で水添を行った。水添時間30分で水添率99%であった。

【0048】なお、Mは11.9mmol、Zは12.37mmol、Alは0.94mmol、Tiは0.47mmolであったので、 $(\text{M-Z+Al-Ti})/\text{Ti}$ は0、 $(\text{M-Z})/\text{Ti}$ は-1であった。

【0049】実施例2

実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に13.78mmolのエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。

【0050】別に、和光純薬製チタノセンジクロリド0.94mmolとトリメチルアルミニウム2.82mmolのシクロヘキサン溶液を、室温で72時間攪拌した。生成物の1/2の量を採取し、揮発分を留去した後、残査を重ベンゼン溶液に溶かし、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した、重ベンゼンの吸収である7.15ppmのピークを基準とし、それぞれのピークについてTebbeの文献（J. Am. Chem. Soc. 100, 3611-3613, 1978）にあるTebbe型錯体の $^1\text{H-NMR}$ の結果と比較し、一致することを確認した。

【0051】また $(\text{Cp})_2\text{TiClMe}$ に由来するピークも確認された。それぞれの化合物のピーク比からTebbe型錯体と $\text{Cp}_2\text{TiClMe}$ のモル比は6:4であることが確認された。残り1/2の反応生成物をSBSポリマー溶液に加え、水素を吹き込んで水素分圧0.7MPaで80℃で水添を行った。水添時間30分で水添率96%であった。

【0052】なお、Mは11.9mmol、Zは13.78mmol、Alは1.41mmol、Tiは0.47mmolであったので、 $(\text{M-Z+Al-Ti})/\text{Ti}$ は-2、 $(\text{M-Z})/\text{Ti}$ は-4であった。

## 【0053】実施例3

実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に11.66mmolのトリメチルシリルクロリドを加えてほとんどのポリマー末端を失活させた。

【0054】別に、和光純薬製チタノセンジクロリド0.94mmolとトリメチルアルミニウム1.41mmolのシクロヘキサン溶液を、室温で100時間攪拌した。生成物の1/2の量を採取し、揮発分を留去した後、残査を重ベンゼン溶液に溶かし、<sup>1</sup>H-NMRを測定した。重ベンゼンの吸収である7.15ppmのピークを基準とし、それぞれのピークについてTebbeの文献(J. Am. Chem. Soc. 100, 3611-3613, 1978)にあるTebbe型錯体の<sup>1</sup>H-NMRの結果と比較し、一致することを確認した。

【0055】また(Cp)<sub>2</sub>TiClMeに由来するピークも確認された。それぞれの化合物のピーク比からTebbe型錯体とCp<sub>2</sub>TiClMeのモル比は7:3であることが確認された。残り1/2の反応生成物をSBSポリマー溶液に加え、水素を吹き込んで水素分圧0.7MPaで80℃で水添を行った。水添時間30分で水添率95%であった。

【0056】なお、Mは11.9mmol、Zは11.66mmol、Alは0.705mmol、Tiは0.47mmolであったので、(M-Z+Al-Ti)/Tiは+1、(M-Z)/Tiは+0.5であった。

## 【0057】実施例4

実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に11.9mmolのトリメチルシリルクロリドを加えてポリマー末端を失活させた。

【0058】別に、和光純薬製チタノセンジクロリド0.1molとトリメチルアルミニウム0.2molのトルエン溶液を、室温で60時間攪拌した。揮発分を留去した後、残査をトルエンから再結晶し目的物14gを得た。これをさらにトリメチルアルミニウムを含むトルエンおよびペンタンから再結晶し、赤橙色結晶9.5gを得た。この結晶を重ベンゼン溶液に溶かし、<sup>1</sup>H-NMRを測定した。重ベンゼンの吸収である7.15ppmのピークを基準とし、それぞれのピークについてTebbeの文献(J. Am. Chem. Soc. 100, 3611-3613, 1978)にあるTebbe型錯体の<sup>1</sup>H-NMRの結果と比較し、一致することを確認した。またTebbe型錯体以外の不純物が存在しないことを確認した。

【0059】この結晶0.20mmolをシクロヘキサン溶液としてSBSポリマー溶液に加え、水素を吹き込んで水素分圧1.2MPaで100℃で水添を行った。水添率80%に達した時にさらに結晶0.11mmol

をシクロヘキサン溶液としてSBSポリマー溶液に加え、水添反応を継続した。時間30分で水添率99%であった。

【0060】なお、Mは11.9mmol、Zは11.9mmol、Alは0.31mmol(Tebbe錯体中のAl)、Tiは0.31mmolであったので、(M-Z+Al-Ti)/Tiは0、(M-Z)/Tiは0であった。

## 【0061】実施例5

攪拌機およびジャケット付き5Lオートクレーブに、1667gのシクロヘキサン、19.5mmolのn-BuLi、5.8mmolのN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンを入れ、250gの30wt%のスチレンのシクロヘキサン溶液を入れて75℃で重合を行い、その後、1417gの30wt%の1,3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液を加えて同様に重合を行なってスチレン-ブタジエン2型ブロックコポリマーを得た。なお、用いたn-BuLiのうち1%が微量の水分で失活し、活性ナリチウムは19.3mmolであった。このリビングポリマー溶液に2.90mmolの4塩化錫を加えてカップリング反応を行わせてSn-(D-S)<sub>4</sub>ラジアル型ブロックポリマーとし、続いて7.7mmolのメタノールを加えてポリマー末端を失活させた。

【0062】実施例4と同じTebbe型錯体の結晶0.50mmolをシクロヘキサン溶液としてSBブロックポリマー溶液に加え、水素を吹き込んで水素分圧0.7MPaで80℃で水添を行った。水添時間30分で水添率98%であった。

【0063】なお、Mは19.3mmol、Zは2.9×4+7.7=19.3mmol、Alは0.50mmol(Tebbe錯体中のAl)、Tiは0.50mmolであったので、(M-Z+Al-Ti)/Tiは0、(M-Z)/Tiは0であった。

## 【0064】実施例6

実施例1と同様にチタノセンジクロリド0.94mmolとトリメチルアルミニウム1.88mmolのシクロヘキサン溶液を、室温で100時間攪拌した。Tebbe型錯体の<sup>1</sup>H-NMRを確認し、残り1/2の反応生成物に、0.24mmolのエタノールを加え、30日間25℃で貯蔵した。

【0065】実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に11.9mmolのエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。貯蔵していたTebbe型錯体を含む反応生成物をSBSポリマー溶液に加え、水素を吹き込んで水素分圧0.7MPaで80℃で水添を行った。水添時間30分で水添率99%であった。

【0066】なお、Mは11.9mmol、Zは11.

$9 + 0.24 = 12.14 \text{ mmol}$ 、Alは $0.94 \text{ mmol}$ 、Tiは $0.47 \text{ mmol}$ であったので、 $(M - Z + Al - Ti) / Ti$ は $0.5$ であった。

#### 【0067】実施例7

実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に $11.9 \text{ mmol}$ のエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。

【0068】別に日本ファインケミカル製ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド $0.1 \text{ mol}$ とトリメチルアルミニウム $0.3 \text{ mol}$ のヘキサン溶液を混合し、室温で70時間攪拌した。揮発分を留去した後、残査を再結晶して精製し、実施例4のTebbe試薬と同様の方法で $^1\text{H-NMR}$ を測定した、重ベンゼンの吸収である $7.15 \text{ ppm}$ のピークを基準とし、それぞれのピークについてTebbeの文献（J. Am. Chem. Soc. 100, 3611-3613, 1978）にあるTebbe型錯体の $^1\text{H-NMR}$ の結果と比較した。 $7.94 \text{ ppm}$ にTebbe型錯体に特有のメチレン架橋部分のピークが観測され、上記化合物が生成していることを確認した。

【0069】この結晶 $0.20 \text{ mmol}$ をシクロヘキサン溶液としてSBSポリマー溶液に加え、水素を吹き込んで水素分圧 $1.2 \text{ MPa}$ で $90^\circ\text{C}$ で水添を行った。水添率 $80\%$ に達した時にさらに結晶 $0.20 \text{ mmol}$ をシクロヘキサン溶液としてSBSポリマー溶液に加え、水添反応を継続した。時間30分で水添率 $99\%$ であった。

【0070】なお、Mは $11.9 \text{ mmol}$ 、Zは $11.9 \text{ mmol}$ 、Alは $0.40 \text{ mmol}$ （Tebbe錯体中のAl）、Tiは $0.40 \text{ mmol}$ であったので、 $(M - Z + Al - Ti) / Ti$ は $0$ であった。

（ $M - Z + Al - Ti$ ）／Tiは0であった。

#### 【0071】実施例8

実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に $11.9 \text{ mmol}$ のエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。

【0072】日本ファインケミカル製ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド $0.1 \text{ mol}$ とトリメチルアルミニウム $0.3 \text{ mol}$ のヘキサン溶液を混合し、室温で70時間攪拌した。揮発分を留去した後、残査を再結晶して精製し、実施例4のTebbe試薬と同様の方法で $^1\text{H-NMR}$ を測定した、重ベンゼンの吸収である $7.15 \text{ ppm}$ のピークを基準とし、それぞれのピークについてTebbeの文献（J. Am. Chem. Soc. 100, 3611-3613, 1978）にあるTebbe型錯体の $^1\text{H-NMR}$ の結果と比較した。 $7.94 \text{ ppm}$ にTebbe型錯体に特有のメチレン架橋部分のピークが観測され、上記化合物が生成していることを確認した。

【0073】この結晶 $0.20 \text{ mmol}$ をシクロヘキサン溶液としてSBSポリマー溶液に加え、水素を吹き込んで水素分圧 $1.2 \text{ MPa}$ で $90^\circ\text{C}$ で水添を行った。水添率 $80\%$ に達した時にさらに結晶 $0.20 \text{ mmol}$ をシクロヘキサン溶液としてSBSポリマー溶液に加え、水添反応を継続した。時間30分で水添率 $99\%$ であった。

【0074】なお、Mは $11.9 \text{ mmol}$ 、Zは $11.9 \text{ mmol}$ 、Alは $0.40 \text{ mmol}$ （Tebbe錯体中のAl）、Tiは $0.40 \text{ mmol}$ であったので、 $(M - Z + Al - Ti) / Ti$ は $0$ であった。

#### 【0075】比較例1

実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に $11.9 \text{ mmol}$ のエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。これに $4.7 \text{ mmol}$ のsec-BuLiを加え、その後、 $0.47 \text{ mmol}$ のアルドリッチ製Tebbe試薬を加えた。実施例1と同様に、水素を吹き込んで水素分圧 $0.7 \text{ MPa}$ で $80^\circ\text{C}$ で水添を行った。水添時間30分で水添率 $33\%$ であった。

【0076】なお、Mは $11.9 + 4.7 = 16.6 \text{ mmol}$ 、Zは $11.9 \text{ mmol}$ 、Alは $0.47 \text{ mmol}$ 、Tiは $0.47 \text{ mmol}$ であったので、 $(M - Z + Al - Ti) / Ti$ は $10$ であった。

#### 【0077】比較例2

実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に $11.9 \text{ mmol}$ のエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。これに $1.9 \text{ mmol}$ のsec-BuLiを加え、その後、 $0.47 \text{ mmol}$ のアルドリッチ製Tebbe試薬を加えた。実施例1と同様に、水素を吹き込んで水素分圧 $0.7 \text{ MPa}$ で $80^\circ\text{C}$ で水添を行った。水添時間30分で水添率 $63\%$ であった。

【0078】なお、Mは $11.9 + 1.9 = 13.8 \text{ mmol}$ 、Zは $11.9 \text{ mmol}$ 、Alは $0.47 \text{ mmol}$ 、Tiは $0.47 \text{ mmol}$ であったので、 $(M - Z + Al - Ti) / Ti$ は $4$ であった。

#### 【0079】比較例3

実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に $15.66 \text{ mmol}$ のエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。これに $0.47 \text{ mmol}$ のアルドリッチ製Tebbe試薬を加え、実施例1と同様に、水素を吹き込んで水素分圧 $0.7 \text{ MPa}$ で $80^\circ\text{C}$ で水添を行った。水添時間30分で水添率 $35\%$ であった。

【0080】なお、Mは $11.9 \text{ mmol}$ 、Zは $15.66 \text{ mmol}$ 、Alは $0.47 \text{ mmol}$ 、Tiは $0.4$

7mmolであったので、 $(M-Z+A1-Ti)/Ti$ は-8であった。

【0081】比較例4

実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に11.9mmolのエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。

【0082】別に、和光純薬製チタノセンジクロリド0.94mmolとトリイソブチルアルミニウム6.2mmolのトルエン溶液を、室温で20分間攪拌した。生成物の1/2の量を採取し、揮発分を留去した後、残査を重ベンゼン溶液に溶かし、実施例1と同様に $^1H$ -NMRを測定した、特有のTi-A1メタラサイクルのメチレン架橋部分のプロトン吸収が見られず、Tebbe型錯体が生成していなかった。

【0083】実施例1と同様に残り1/2の反応生成物をSBSポリマー溶液に加え、水素を吹き込んで水素分圧0.7MPaで80℃で水添を行った。水添時間30分で水添率25%であった。

【0084】比較例5

比較例4と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に11.9mmolのエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。

【0085】別に、和光純薬製チタノセンジクロリド0.94mmolとトリイソブチルアルミニウム6.2mmolのトルエン溶液を、室温で100時間攪拌した。生成物の1/2の量を採取し、揮発分を留去した後、残査を重ベンゼン溶液に溶かし、実施例1と同様に $^1H$ -NMRを測定した、特有のTi-A1メタラサイクルのメチレン架橋部分のプロトン吸収が見られず、Tebbe型錯体が生成していなかった。

【0086】実施例1と同様に残り1/2の反応生成物をSBSポリマー溶液に加え、水素を吹き込んで水素分圧0.7MPaで80℃で水添を行った。水添時間30分で水添率45%であった。

【0087】比較例6

実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に11.9mmolのエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。

【0088】別に、和光純薬製チタノセンジクロリド0.94mmolとジエチルアルミニウムクロリド6.2mmolのトルエン溶液を、室温で20分間攪拌した。生成物の1/2の量を採取し、揮発分を留去した

後、残査を重ベンゼン溶液に溶かし、実施例1と同様に $^1H$ -NMRを測定した、特有のTi-A1メタラサイクルのメチレン架橋部分のプロトン吸収が見られず、Tebbe型錯体が生成していなかった。

【0089】実施例1と同様に残り1/2の反応生成物をSBSポリマー溶液に加え、水素を吹き込んで水素分圧0.7MPaで80℃で水添を行った。水添時間30分で水添率15%であった。

【0090】比較例7

実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に11.9mmolのエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。これに0.94mmolのトリメチルアルミニウムを加え、その後、0.47mmolのアルドリッチ製Tebbe試薬を加えた。実施例1と同様に、水素を吹き込んで水素分圧0.7MPaで80℃で水添を行った。水添時間30分で水添率48%であった。

【0091】比較例8

実施例1と同様に有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合したSBS3型ブロックコポリマーのリビングポリマー溶液に11.9mmolのエタノールを加えてポリマー末端を失活させた。

【0092】別に、和光純薬製チタノセンジクロリド0.94mmolとトリメチルアルミニウム1.88mmolのシクロヘキサン溶液を、室温で20分間攪拌した。生成物の1/2の量を採取し、揮発分を留去した後、残査を重ベンゼン溶液に溶かし、実施例1と同様に $^1H$ -NMRを測定した、特有のTi-A1メタラサイクルのメチレン架橋部分のプロトン吸収が見られず、Tebbe型錯体が生成していなかった。

【0093】実施例1と同様に残り1/2の反応生成物をSBSポリマー溶液に加え、水素を吹き込んで水素分圧0.7MPaで80℃で水添を行った。水添時間30分で水添率55%であった。

【0094】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合した共役ジエン重合体を不活性有機溶媒中にて水素と接触させて共役ジエンの二重結合を水素添加する際に、水添触媒が安定で取り扱い易く、また助触媒としてアルカリ金属化合物を必要とせず、触媒使用量が極めて少なく、広い温度領域で再現性よく定量水添可能な、工業的に極めて有利な方法を提供するものである。